

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number : 02-018327

(43) Date of publication of application : 22.01.1990

(51) Int Cl

C01G 25/00  
C04B 35/48

(21) Application number : 01-120615

(71) Applicant :

ALLIED SIGNAL INC

(22) Date of filing : 16.05.1989

(72) Inventor :

YAMANIS JEAN  
FANELLI ANTHONY J  
HAG STEPHEN  
LIBELLI  
MARSH GARY

(30) Priority

Priority number : 88 194357 Priority date : 16.05.1988 Priority country : US

## (54) PRODUCT DN OF ZIRCONIA-ALUMINA AND PRODUCT THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> having a fine particle diameter and high in density, bending strength and fracture toughness with a simple method by coprecipitating hydrated oxide of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained from a mixture of an Al salt with a small quantity of a Zr salt, heating the generated gel under pressure and solidifying the solid particle obtained by drying.

CONSTITUTION: An Al salt (e.g. AlCl<sub>3</sub>) and a Zr salt (e.g. ZrCl<sub>4</sub>) of starting materials are mixed with each other so as to contain about 5-40 vol% ZrO<sub>2</sub> in the ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZTA). Next, the hydrated oxide of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is coprecipitated by mixing a base for precipitation consisting of ammonia water or the like with an aq. solution of the mixture. The resultant coprecipitate is separated from the reaction liquid and cleaned particularly with deionized water. Next, after the cleaned material is diluted with an adequate liquid such as water to produce a gel the gel is dried by heating under pressure and the resultant solid material is solidified. In result, the objective high toughness ZTA is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-18327

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月22日

C 01 G 25/00  
C 04 B 35/48

7202-4G  
7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ジルコニア-アルミナ製造法およびその製品

⑯ 特 願 平1-120615

⑰ 出 願 平1(1989)5月16日

優先権主張 ⑱1988年5月16日⑲米国(US)⑳194,357

⑳ 発 明 者 ジーン・ヤマニス 米国、ニュー ジャージー 07960、モーリスタウン、フ  
エアモント アベニュー 38  
㉑ 発 明 者 アンソニー・ジェイ・ 米国、ニュー ジャージー 07866、ロカウエイ、アツバ  
ファネリー  
㉒ 出 願 人 アライド-シグナル 米国、ニュー ジャージー 07960 モーリス カウンテ  
インク イ、モーリス タウンシップ、コロンビア ロード アン  
ド パーク アヴェニュー (番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 加藤 朝道  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ジルコニア-アルミナ製造法およびその製  
品

2. 特許請求の範囲

(1) 大量のアルミニウム塩と少量のジルコニウム  
塩の混合物に沈澱用塩基を混合しジルコニアおよ  
びアルミナの水和酸化物を共沈させて共沈物が固  
体粒子として液相中に分散しているゲルを作成  
し、該液相の臨界温度および臨界圧力以上にゲル  
を加熱加圧し該共沈ゲルを乾燥して液相を気相に  
変換し、次いで固体粒子を液相から分離し、さら  
に得られた固体粒子を固化する工程を含むことを  
特徴とする高粘性ジルコニアアルミナの製造法。  
(2) ジルコニウムおよびアルミニウムの塩がハロ  
ゲン化塩であることを特徴とする請求項第1項記  
載の製造法。  
(3) 沈澱用塩基としてアンモニアが溶液として混  
合塩溶液に混合されることを特徴とする請求項第

1又は第2項記載の製造法。

(4) 該塩の混合物は更にイットリウム塩を含むこ  
とを特徴とする請求項第1～3項のーに記載の製  
造法。

(5) 前記共沈物のゲルは連続的に製造され、次に  
圧力第1処理工程に供給され、次いで加熱第2工  
程に供給され臨界圧力と臨界温度以上で処理され  
ることを特徴とする請求項第1～4項のーに記載  
の製造法。

(6) 該液相が水性溶媒であることを特徴とする請  
求項第1～5項のーに記載の製造法。

(7) 前記固体粒子は固化状態で約5～約40容量%  
のジルコニアを含むことを特徴とする請求項第1  
～6項のーに記載の製造法。

(8) 前記固体粒子は固化状態で約70～約90容量%  
のアルミナと約10～約30容量%のジルコニアを含  
むことを特徴とする請求項第7項記載の製造法。

(9) 前記固体粒子は固化状態で約75～約85容量%  
のアルミナと約15～約25容量%のジルコニアを含  
むことを特徴とする請求項第8項記載の製造法。

(10)該イットリウム塩はジルコニアに対し約1〜約12重量%存在することを特徴とする請求項第4項記載の製造法。

(11)該液相は主として水混合性の有機溶媒であることを特徴とする請求項1〜10の一記載の製造法。

(12)該液相は主としてイソプロパノールである請求項1〜10の一記載の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は低費用でかつ簡単な方法で極めて微小粒径で高密度、高曲げ強度、高破壊靱性を有する高靱性ジルコニアアルミナをつくる製造法に関するものである。

#### (従来の技術及び問題点)

高靱性ジルコニアアルミナ(即ちジルコニアにより高靱性化したアルミナ以下ZTAと称する)は種々の極端な環境条件の下で使用される高強度のセラミックスである。アルミナの連続マトリックス中のジルコニアからなるセラミックスは一般

に優れた破壊靱性を有するが、機械強度が劣るということが知られている。適切な強度を維持しながら、高靱性を得ることに、この技術分野では今迄に関心がよせられている。

破壊靱性と曲げ強度はセラミックマトリックスの極度に微小なき裂と関係があることを米国(U.S.)特許4,298,885は提案している。即ちこの特許ではセラミック酸化物を適切な粒径まで湿式粉砕することによりセラミック粉末を製造する。そして、ジルコニアは平均2〜15 $\mu$ の凝集塊まで粉砕し、一方アルミナはサブミクロンの範囲に粉砕している。この場合焼結温度から室温迄冷却した時、準安定な正方晶系結晶状態は安定な状態へと相転移(付随して容積が増大する)し、マトリックス内に分散したジルコニア粒子によりマトリックス中に微小なき裂が生じる。しかしこの微小なき裂による破壊靱性の増大は、曲げ強度の減少を生ずる。この現象は所望の粒径を得るため、甚大な粉砕時間および粉砕エネルギーに依存している。

している。

U.S.特許4,314,827は研磨材用の許容できる程度に高密度のセラミックス(例えばアルミナとマグネシア)マトリックスを作るため乾燥後、粗く粉砕(約150 $\mu$ mに粉砕)したジルコニアゲルを使用することを開示している。この場合、ジルコニアゲルはジルコニアルカナートと消化(peptized)アルミナ1水和物から作ったものである。

U.S.特許4,532,224には高密度セラミックスグレードのZTA粒子粉末の製造法を開示している。この場合の工程としては、正方晶系で自然に安定の極微細な(0.2 $\mu$ m未満)ジルコニア粒子を作るために、特殊設計の高温フラッシュ炉でフラッシュ蒸発する工程を含めている。そして極微細な粒子は遠心分離後乾燥し、フラッシュ蒸発して急冷に使用した水を除去している。しかしこの特許では凝集した粒子の寸法については何も論じていないし、またこの方法は複雑で、微細寸法の乱流型噴霧機構を必要とし、製品は容易に扱うこ

これに関し種々の特許があり、アルミナマトリックス中に内部分散した微細(サブミクロン範囲の)粒径のジルコニアを使用することが提案されている。

U.S.特許4,218,253はアルミナマトリックス中に内部分散したサブミクロンの範囲の準安定な正方晶系ジルコニア粒子を使用することを開示している。そしてこれら微細粒子は微小なき裂を必要とせずに強度と破壊靱性の両者が良好なセラミック焼結体を与えると主張している。U.S.特許4,316,984は前記U.S.特許4,218,253と類似してイットリアのような各種安定剤を添加することにより粒径の大きなジルコニアが安定な単斜晶系へ転移することなく、使用できることを開示している。上述した2つのU.S.特許の目的はクラックが生じた時準安定な正方晶系ジルコニア( $ZrO_2$ )はクラック端で安定な単斜晶系構造に転移し、これにより材料全体の破壊靱性が増大するという理論に基づき、いずれも室温で準安定な正方晶系のジルコニアを形成することを目的と

とができないという欠点がある。

日本特公昭54-25523はジルコニアセラミック製造の1方法として、共沈(澱)物を使用することを提案している。この方法は先駆物質としての硝酸塩またはオキシ塩化物等のジルコニウム(ないしジルコニア)塩に安定剤としての塩または酸化物を添加したものをアンモニア水溶液で共沈させる方法である。このようにして共沈した粉末は有機溶剤を加えて共沸蒸溜により無水物とされる。そして残留する有機溶剤は大気圧下150℃で乾燥して除去する。

US特許4,501,818は無水エタノール中でジルコニアとイットリアをNaOHで共沈させることを開示している。そして沈澱物は乾燥し、水洗し、再び乾燥する。この特許の目的は濾過をしなくても焼結可能な粉末を得ることにあった。しかしくり返し乾燥することと、無水エタノールを必要とするためこの方法は多くの工業的応用には不適当である。

(発明が解決しようとする課題)

ウム塩の混合物に沈澱用塩基を混合しジルコニア水和酸化物とアルミナの水和酸化物を共沈させて共沈物の液体ゾル(ないし、共沈物が固体粒子として液相中に分散しているゲル)を作成し、このゾル(ないしゲル)を連続工程かバッチ工程の何れかで、液相の臨界温度と臨界圧力以上に加熱加圧して液相を気相に移し、次いで固体粒子を液相から分離し、得られた固体粒子を固化することとを特徴とする方法である。

更にまた、本発明によると上述製造法で得られた製品が提供される。

以下本発明を具体的に説明する。

本発明の製造法は高靱性ジルコニアアルミナの製造法であって、この場合得られる高靱性ジルコニアアルミナ中にはジルコニアが約5～約40容量%、好ましくは10～30容量%、最も好ましくは15～25容量%存在し、アルミナは約80～約95容量%好ましくは70～90容量%、最も好ましくは75～85容量%存在する。 $ZrO_2$ は5容量%未満では最終焼結体の靱性の改善が不十分であり、40容量%

上述した努力にも拘らず、均一分散した微細粒子で、高密度、高曲げ強度、高破壊靱性を有する焼結可能なZTA粉体を得るための簡単な方法が現在の技術ではなお求められている。

従って本発明の一般的目的はこの技術分野において上述した問題を解決することにある。

本発明の特定の目的は高靱性ジルコニアアルミナ製造のため均一分散した粉末を得ることにある。

本発明の他の目的は粉末を混合段階や他の複雑なブレンド段階を必要とすることなく、先駆物質溶液から微細な分散ZTAを簡単に直接製造できる方法を得ることにある。

本発明のさらに別の目的は曲げ強度と破壊靱性の両方が優れた焼結体に焼結可能なZTA粉末を得ることにある。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば下記の高靱性ジルコニアアルミナの製造法により、上記目的を達成する。この製造法は、大量のアルミニウム塩と少量のジルコニ

をこえると靱性はそれ以上余り増大しないにも拘らず比重が大きくなりかつコスト増大になる。 $ZrO_2$ 10～30容量%、15～25容量%は、夫々、焼結体の高強度、高靱性の組合せ上好ましいレンジ、その最高レベルを与える最適レンジである。更にイットリアは $ZrO_2$ 基準重量当り約1～約12重量%、好ましくは約2～約5重量%存在してもよい。

そしてジルコニア安定剤としてはイットリア以外のものも本発明の方法では使用できる。1例として公知のCaO、MgOや希土類元素の酸化物(例えば $CeO_2$ )があげられる。

更にアルミナ中の分散相としてジルコニアのかわりにハフニアまたはハフニア/ジルコニア混合物も使用可能である。

またアルミナは少量の酸化マグネシウムを含んでいてもよい。少量の酸化マグネシウムはアルミナの先駆物質である市販の塩中には屢々存在する。しかし場合によっては酸化マグネシウムを更に添加してもよく、通常は粒子生長を防止するた

め 0.2重量%までの酸化マグネシウムが使用される。酸化マグネシウムは先駆物質の塩として添加し、共沈でき、また、酸化物、または水酸化物として直接沈殿液や沈殿したゲル中に添加することもできる。酸化マグネシウムの先駆物質としては例えば硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウムも用いられる。

セラミック粉末組成物は低コストのアルミニウム塩とジルコニウム塩（必要な場合さらにイットリウム塩とマグネシウム塩）から製造できる。一般に最も広範囲に使用される塩はハロゲン化塩であり、殊に塩化物、例えば塩化アルミニウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化イットリウム等が好ましい。しかし本発明の製造法の条件下で反応して酸化物を生成する他の塩、例えば硝酸塩のようなものも使用可能である。

塩基としては塩と反応しかつ共沈した場合酸化物を生成する塩基は何れも使用できる。好ましい塩基はアンモニアであり、アンモニアは殊に沈殿溶液が水である場合に好適である。この技術分野

で公知の他の溶媒／塩基系のものを使用することも本発明では可能である。例えばアミン、置換されたアミン、カルバミド、アンモニア化合物も塩基として使用できる。

NaOHのような無機塩基も使用できるが、残留ナトリウムイオンはセラミック製品の性質を低下する汚染物であることが知られている。

共沈物の好ましい製造法はセラミック酸化物の先駆物質としての塩の溶液を塩基性溶液に添加することである。実際に共沈物のこの好ましい製造法はアルミニウムとジルコニウム（場合によってさらにイットリウムやマグネシウム）の先駆物質の塩の水溶液を厳しい混合条件の下でアンモニア溶液中に添加する。使用するアンモニアの量は一般に存在するすべての塩を沈殿させるために必要な化学量論的量より過剰であり、好ましくは0～2モル、最も好ましくは0～0.5モル過剰に加えられる。

共沈後の共沈物は反応液から分離し洗滌される。洗滌は好ましくは脱イオン水を用いて行な

う。しかし溶媒、または溶質を含む溶液のいかなるものも製品セラミックスと適合性を有し、乾燥工程で昇華し、かつ他の点でも本発明の方法に悪影響を及ぼさないならば使用できる。また沈殿反応の際の副産物（例えば $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）を溶解する揮発性溶媒のいかなるものも洗滌溶媒として適切である。

洗滌後の沈殿物は次に適当な液体で稀釈してゲルを生成させる。ゲル生成液体溶媒（稀釈溶媒と称する）は水性溶媒か有機溶媒の何れかである。水性溶媒、有機溶媒の何れを使用しても、これら稀釈溶媒は洗滌用溶媒および／または沈殿用溶媒と混合可能であることが一般に望ましい。沈殿用溶媒と洗滌用溶媒の両方が水性である場合は、稀釈溶媒は同様に水性溶媒か水と混合可能な有機溶媒を使用することができる。この場合、水と混合可能な有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコールやケトンがあげられる。他の適当な混合可能な溶媒の組合せもHandbook of Chemistry

and Physics (C.R.C. Press, 1974), pp c-720-722等の参考文献をみて使用することができる。イソプロパノールは沈殿溶液および／または洗滌溶液が水性またはアルコール溶液である時の好ましい稀釈溶媒である。

適切な稀釈溶媒の選択は、次段階の乾燥工程に依って決められる。この理由は乾燥工程の温度と圧力は稀釈溶媒の、また洗滌および／または共沈の際の残留溶媒の、臨界圧力と臨界温度以上を必要とするためである。

乾燥工程はゲル生成後直ちに行なわれる場合とゲルをZTA予備が必要とするまで貯蔵してその後で行われる場合がある。

ゲルは次に乾燥させて所望の粉末、即ちジルコニアとアルミナ混合物を生成させる。本発明の乾燥は高温、高圧で行われ、液体と固体を分離する工程である。この乾燥工程は連続式またはバッチ式の何れかであって、ゲルの臨界温度および臨界圧力以上に加熱、加圧して行われる。

このような温度および圧力下ではゲルの溶媒相

の表面張力は0または0に近い数値を示す。粉末から溶媒の分離は固体粒子同志が実質的に凝集することなく行われる。生成した粉末は微細な粒子範囲内にあり、一般に約0.01~約10 $\mu$ m、しばしば約0.1~約2 $\mu$ mである。このような粒径の粒子は最新の高強度セラミックの製造に使用するのに特に適している。本発明の製造法で製造したセラミックは高曲げ強度、および高破壊靱性を有すると同時に理論的密度に近い密度を有することが可能である。

本発明の分離工程では、温度は一般に溶媒の臨界温度により決定される。一般に乾燥は溶媒の臨界温度より約10~約100℃、好ましくは約20~約80℃、最も好ましくは約20~約50℃高い温度で行なわれる。乾燥工程の圧力は臨界圧より一般に約5~約25気圧、好ましくは約5~10気圧高くする。

固体と液体の分離は第1図に図式的に示した装置を使用して連続的に行なわれる。ゲルはタンク1に貯蔵され、次にパイプ12を通過してポンプ2へ

供給される。ポンプ2は高圧ダイヤフラム型容積圧縮式ポンプ（ゲル用ポンプ）であり、ゲルの圧力をゲル溶媒相の臨界圧以上の圧力まで上昇する。加圧されたゲルは次にパイプ12を通過し、超臨界容器（Super critical vessel）3に導入される。この容器3は縦型容器で、少くとも1個の定温浴中に浸漬されている。

浴温度はゲル液体の臨界温度よりも約50℃~約120℃、好ましくは約70℃~約100℃高い温度に維持される。ゲルは浴の内部において、加熱されるので、その温度はゲル液体の臨界温度より高い温度まで上昇する。この温度で液相は気相へ転換すると同時にゲル液体の表面張力は0に近い値になる。液相が気相になると、固体状の共沈澱粒子は微細粒子の粉末としてゲル保持液体の気体に連行される。気体（蒸気）/固体の2相系は、次に少なくとも1個以上の調節バルブ4を通過するが、ここで断熱膨脹するのが好ましい。従来の連続乾燥技術で使用される調節バルブは閉塞の問題

を起こすことなく使用できる。本発明に適する従来の調節バルブとしては軸と弁座の改良された摺動軸式の調節弁がある。

気相中に移った断熱膨脹後の固体粉末は少なくとも1個以上のサイクロン5のセパレータに送られる。そしてこのサイクロンで気相からサブミクロンおよびミクロンオーダの粒子を分離する。サイクロンは外部から加熱し、熱損失のため温度が低下するのを避けるようにして、気相が固相に凝縮するのを防止することが好ましい。この加熱には例えばサイクロンにジャケットを取付け、ジャケットの環状部に熱再循環液体または熱廃ガスを供給する等の従来の加熱方法が行なわれる。これ以外の加熱方法としてサイクロンを外部からコイルヒータまたはプレートヒータで加熱してもよい。またサイクロンは絶縁することができ、これにより熱損失を防止すると同時に、工業規模での沈澱操作中の音の大きさを減少できる。

サイクロンはそのアベックス部から受器（集塵室）6に固体粉末を放出する。セラミック粉体を

場合により随伴するガスはサイクロンのオーバーフロー出口を経てパイプ15から放出される。出口パイプ15にはフィルタ7と8で残留粉末を最終除去するのに適した温度にするためジャケットを取付けることができる。そしてガスの温度はフィルタで許容される最大温度（140℃）以下である。本発明の工程は定期的に停止してフィルターを交換える。

フィルタ7および8で濾過したガスは溶媒コンデンサに送入し、溶媒を凝縮させるのが好ましい。溶媒は次に再循環用や、適切な用途や、適当な処理のために使用される。

#### 〔本発明の効果〕

乾燥工程で回収された粒子は従来法、例えばスリップキャストでZTA成形体に焼結される。得られたZTA焼結体は曲げ強度と破壊靱性の両方が優れている。更に本発明の製造法で得られる微細粒子による焼結体は同一成型法および同一条件を用いた従来の粒径の大きい粒子の焼結体よりも高密度である。また本発明の製品は微小き

裂がないという特徴がある。

本発明の製造法および本発明で得られた製品は以下の実施例により説明される。なお、これらの実施例は単に説明のためのものであり、本発明の範囲を限定するものでなく、各種の変更が可能であることを記されたい。

#### 実施例

##### 実施例 1

下記の溶液が準備された。

溶液 A :  $Y_2O_3$  換算 5.8 g 当量を含む  $YC\ell_3$  溶液 38 g を準備し、これを攪拌し乍ら  $ZrO_2$  換算 180 g 当量を含む  $ZrOC\ell_2$  溶液 800 g に添加した。得られた溶液に  $Al_2O_3$  換算 434.8 g 当量を含む  $AlC\ell_3$  溶液 4083.5 g を攪拌し乍ら添加し溶液 A を得た。

溶液 B : 濃  $NH_4OH$  5.4 l を脱イオン水 (DI 水) 1.0 l に添加して得た。

溶液 C : DI 水 4 l をコウルズ (Cowles) ミキサーを用いて 1000rpm で攪拌したもの。

溶液 A および B を溶液 C の乱流域に添加し、

得られたスラリーの pH を常に 9.6 以上に維持されるようにした。pH 9.6 以上ではスラリー粘度は低く、ミキサーによる激しい混合が可能である。なお、溶液 C に対する溶液 A および B の添加は約 75 分を要した。得られた白色ゲルは更に 30 分攪拌しゲルの完全な混合を確認した。このゲルは次に DI 水で数回洗滌し、イソプロパノールを添加して、最終液体はイソプロパノール中に約 20 重量 % の水が含まれるようにした。得られたスラリーはスラリー D と名付ける。

スラリー D の 1 部は第 1 図に示した連続工程で処理した。系内の全圧は約 102 気圧に維持され、調節バルブ入口の温度は 330℃ に保持された。粉末 (AG 9938) 合計 980 g が得られた。粉末の若干の性質は第 1 表および第 2 表に示される。

(以下余白)

第 1 表

焼成温度 (3 時間保持) が比表面積および結晶形に及ぼす影響。

温 度 ℃	比表面積 ( $m^2/g$ )	アルミナ相	ジルコニア相
無加熱	249	バイエライト, ペーマイト	非晶質
800	158	$\gamma$	正方晶系
950	90	$\theta, \sigma$	正方晶系
1100	39	$\alpha, \theta$	正方晶系
1250	8	$\alpha$ , 痕跡 $\theta$	正方晶系, 痕跡の単斜晶系

第 2 表

焼成およびボールミル粉砕が粒子分布に及ぼす影響。

温 度 (℃)	ボールミル 粉砕時間 (H)	累積粒径分布 ( $\mu m$ )		
		33 %	50 %	87 %
1210	3	0.42	0.60	0.84
1210	24	0.33	0.50	0.72
1250	3	0.74	0.90	1.10

##### 実施例 2

次の溶液を準備した。

溶液 A :  $Y_2O_3$  換算 5.8 g 当量を含む  $YC\ell_3$  溶液 48.8 g を準備し、これを  $ZrO_2$  換算 160 g 当量を含む  $ZrOC\ell_2$  溶液 800 g に攪拌しながら添加した。得られた溶液に  $Al_2O_3$  換算 434.8 g 当量を含む  $AlC\ell_3$  溶液 4.101.2 g を攪拌しながら加え、溶液 A を得た。

溶液 B : 濃  $NH_4OH$  5.0 l

実施例 1 と同様にして、溶液 A および B を溶液 C の乱流域に加え、得られたスラリー pH を常に 9.6 以上に維持するようにした。pH 9.6 以上ではスラリー粘度は低く、ミキサーで激しい攪拌をなすことが可能である。なお溶液 C に対する溶液 A および B の添加時間は約 35 分要し、ゲルの完全な混合を確認した。このゲルは次に DI 水で数回洗滌し、イソプロパノールで稀釈した。この得られたスラリーはスラリー D と名付ける。

スラリー D の 1 部は第 1 図に示した連続工程で処理された。系の全圧は約 102 気圧に維持され、

調節バルブ入口の温度は 320℃に保持された。

粉末 (AG 9962) の全量は 825g であった。生成した粉末は比表面積 210 $\text{m}^2/\text{g}$  であった。粉末を 1200℃で 6 時間仮焼した結果、比表面積は 12.2 $\text{m}^2/\text{g}$  で、これをボールミルで 7 時間粉砕した場合の平均粒径は 0.4 $\mu\text{m}$  であった。

### 実施例 3

実施例 2 の粉末は 1273℃で 6 時間焼成した。この粉末の 1 部は次の通り、スリップキャスト用のためのスラリーを製造した。DI 水 80g, 水酸化アンモニウム 2 cc, 0.5% ダーバン (Darvan) C 0.75g とミリングメディア 1000g を含むポリエチレンボット中に粉末 120g を入れた。内容物は 4 時間粉砕し、更に粉末を基準として 1% になるように Darvan C を添加してボールミル粉砕を合計 24 時間まで連続的に行なった。得られたスラリーは 70.8% の固形分を有し、スリップキャストにより 2 つのブロックを作製した。乾燥後ブロックは規定の温度で 1 時間焼結した。第 3 表は焼結ブロックの密度と機械的性質を示す。

9 … 溶媒コンデンサ 10 … 受器

出願人      アライド・シグナル      インク  
代理人      弁理士      加藤      朝      道

### 第 3 表

ジルコニア強化アルミナの機械的性質

焼結温度 ℃	密度%対 理論密度	硬 度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	曲げ強度* (ksi)	破壊靱性 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )
1525	96.2	1476	107	4.2
1575	97.0	1520	110	4.5

\* modulus of rupture (MOR) 1 ksi = 6.8948 MPa

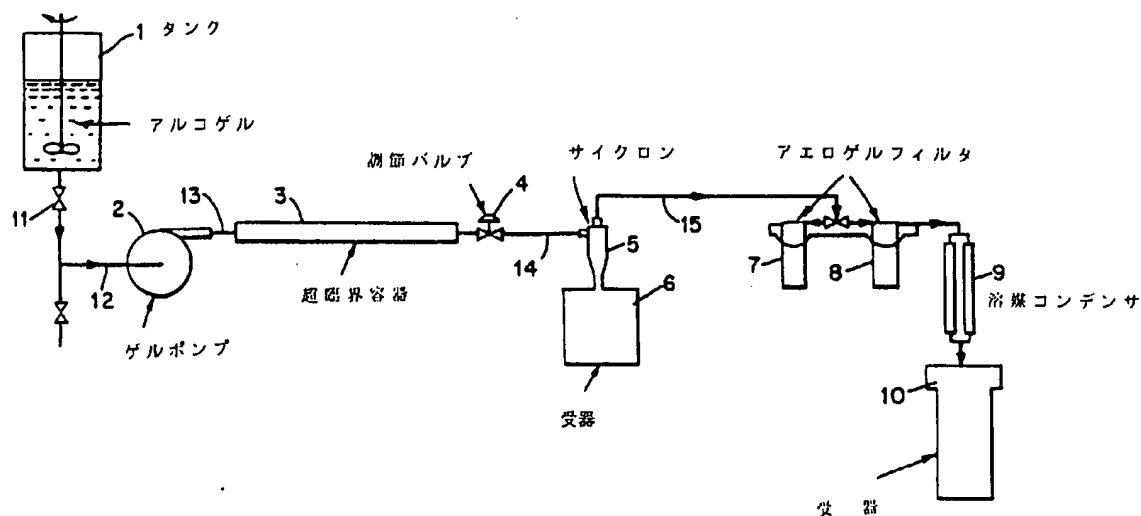
本発明の具体例はここに開示された明細書または実施例を参照すると当業者には明白である。本発明の明細書と実施例は単なる 1 例であって、本発明の真の精神は特許請求の範囲に示される。

### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の好ましい実施態様による乾燥工程の図である。

- 1 … タンク                      2 … ゲルポンプ
- 3 … 超臨界容器                4 … 調節バルブ
- 5 … サイクロン                6 … 受器
- 7, 8 … アエロゲルフィルタ





第1頁の続き

- |      |             |   |
|------|-------------|---|
| ⑦発明者 | ステフエン・ヘイグ   | 米国、ニュー ジャーギー 07940、マディソン、キネイ<br>ストリート 41                    |
| ⑦発明者 | ベ イ リ ー ・ リ | 米国、ニュー ジャーギー 07960、モーリスタウン、リ<br>ンフィールド ドライブ 8               |
| ⑦発明者 | ゲイリー・マーシュ   | 米国、ニュー ジャーギー 08867、ピッツタウン、ペリ<br>ーヴィル ロード(番地なし)、ビーオーボックス 218 |